ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双效期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第9期
2017年9月15日

目 次

中国国道和省道机动车尾气排放特征 …… 王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)
北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响…… 闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)
不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征…… 方小珍, 吴琳, 张静, 李怀瑞, 毛洪钧, 宋从波(3569)
大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价 …… 王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)
2014年6月南京大气复合污染观测…… 郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉, 徐丹卉(3585)
嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征 ……
…… 王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)
应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法 …… 田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)
福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析…… 张千湖,高兵,黄葳,颜晓妹,崔胜辉(3610)
珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价…… 蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)
贵金属和助剂负载量对柴油公交车CDPF颗粒净化性能的影响 …… 谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)
东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价 …… 刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)
基于MERIS影像的洪泽湖叶绿素a浓度时空变化规律分析 …… 刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)
太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染物源解析 … 连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)
黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征…… 赵畯,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)
三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征…… 黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)
网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化…… 沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)
高地下水位地区透水停车场的水文控制效果…… 金建荣,李田,王圣思,陈子隽,周佳雯(3689)
北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征…… 于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)
垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征 …… 肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)
潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性 …… 李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)
滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响…… 臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)
高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征 …… 刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)
活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制…… 苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)
石墨烯凝胶电极的制备及电吸附Pb^{2+}的性能 …… 王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)
电流密度对BDD电极电化学矿化吲哚的影响与机制 …… 张佳维,王婷,郑彤,蒋欢, 倪晋仁(3755)
黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR的机制 …… 周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)
双氧水协同生化法强化处理印染废水 …… 岳秀, 唐嘉丽, 于广平, 吉世明, 刘竹寒(3769)
基于ABR-MBR组合工艺不同进水C/N比对反硝化除磷性能的影响机制…… 吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)
利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器…… 高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)
零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施 …… 张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)
低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析 …… 马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)
市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析 ……
…… 刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)
高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析 …… 孟婷,杨宏(3816)
两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征…… 张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)
生物炭对褐土CH_4、N_2O排放的影响 …… 周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)
江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素 …… 江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)
碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响 … 俞映倞, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红, 何世颖, 段婧婧(3851)
黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性 …… 冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,于洋,杨磊(3860)
有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响…… 费佳佳, 张枝焕,万甜甜, 何奉朋(3871)
酸雨区不同用地类型土壤有效态Cd含量季节变化及关键影响因子 ……
…… 刘孝利, 曾昭霞, 铁柏清, 叶长城, 周俊驰, 雷鸣(3882)
陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力 …… 王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)
甘肃白银东大沟铅锌镉复合污染场地水泥固化稳定化原位修复 ……
…… 吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)
设施栽培对土壤与蔬菜中PAHs污染特征及其健康风险评价 ……
…… 金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)
镧-铅复合污染下AM真菌对玉米生长和镧、铅吸收的影响…… 常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)
秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响…… 段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)
Pantoea sp. IMH介导土壤中砷锑的形态转化 …… 张林,卢金锁(3937)
生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性…… 王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)
浒苔生物炭的特征及其对Cr(Ⅵ)的吸附特点和吸附机制 …… 陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)
灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用 …… 于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)
污泥生物炭制备吸附陶粒 …… 李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)
石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能 …… 黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)
《环境科学》征稿简则(3859) 《环境科学》征订启事(3952) 信息(3644, 3688, 3768)

浒苔生物炭的特征及其对Cr(Ⅵ)的吸附特点和吸附机制

陈友媛[1,2],惠红霞[1],卢爽[1],王报英[1],王志婕[1],王楠[1]
(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院,青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室,山东省海洋环境地质工程重点实验室,青岛 266100)

摘要: 为使浒苔得到资源化利用,本研究采用慢速热解技术于不同温度下制备浒苔生物炭,并对其理化性质进行表征. 结果表明,400℃ 时,浒苔裂解已达较高程度. 浒苔生物炭产率及灰分含量与热解温度呈负相关,碳含量与热解温度呈正相关,其表面呈蜂窝状多孔结构,比表面积为 44.54 ~ 317.82 $m^2 \cdot g^{-1}$,表面含有丰富的羟基(—OH)和羧基(—COOH)等含氧官能团. 吸附实验显示,浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型. 表明浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附为单分子层化学吸附,主要受快速反应过程控制. 浒苔生物炭吸附Cr(Ⅵ)的最适 pH 为 2,吸附容量表现为 BC400 > BC700 > BC600 > BC500 > BC300,其中 BC400 的吸附量为 4.79 $mg \cdot g^{-1}$. 浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附机制主要包括生物炭与 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 等阴离子之间的静电作用,以及生物炭表面—OH 和—COOH 等含氧官能团的络合作用.

关键词:浒苔; 生物炭; 吸附; Cr(Ⅵ); 机制
中图分类号: X131 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)09-3953-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201701041

Characteristics of *Enteromorpha prolifera* Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(Ⅵ)

CHEN You-yuan[1,2], HUI Hong-xia[1], LU Shuang[1], WANG Bao-ying[1], WANG Zhi-jie[1], WANG Nan[1]
(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: This study aims to understand the recycling process of *Enteromorpha prolifera* by using the slow pyrolysis technology to prepare biochars under different temperatures and by characterizing the physicochemical properties of biochars. The results showed that a relatively high level pyrolysis of *Enteromorpha prolifera* could be reached when the temperature was up to 400℃. The yield rate and the ash content of biochars were negatively correlated with the pyrolysis temperature, while the carbon content was positively correlated. The specific surface area of *Enteromorpha prolifera* biochars was in the range of 44.54-317.82 $m^2 \cdot g^{-1}$. The biochar surface was in the shape of a honeycomb and rich in oxygen-containing functional groups, such as hydroxyl (—OH) and carboxyl (—COOH) groups. The adsorption experiments revealed that the adsorption of Cr(Ⅵ) onto *Enteromorpha prolifera* biochars followed the pseudo-second-order kinetics equation and Langmuir isotherm, indicating that the adsorption process was controlled by the fast reaction process and governed by monomolecular and chemical adsorption. The optimal pH for Cr(Ⅵ) adsorption onto *Enteromorpha prolifera* biochars was 2 and their adsorption capabilities were in the order of BC400 > BC700 > BC600 > BC500 > BC300 (the adsorption capacity of BC400 was 4.79 $mg \cdot g^{-1}$). The adsorption mechanism included the electrostatic interactions between biochar and anions ($HCrO_4^-$ and $Cr_2O_7^{2-}$) and the complexation of oxygen-containing functional groups.

Key words: *Enteromorpha prolifera*; biochar; adsorption; Cr(Ⅵ); mechanism

铬(Cr)及其化合物是一种毒性较大的污染物,其主要以Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)两种形式存在. Cr(Ⅲ)相对稳定,毒性较低. 而Cr(Ⅵ)溶解度大,迁移性强,毒性较高,对生物体危害较大[1]. 各行业产生的废水中 Cr(Ⅵ) 浓度变化范围[2] 为 0.1 ~ 100 $mg \cdot L^{-1}$. 含 Cr 废水常见的修复方法有化学沉淀法、氧化还原法、离子交换和吸附等. 其中吸附具有选择性高、经济有效、操作简单等优点而被广泛应用[3].

生物炭是一种良好的重金属吸附材料[4],其具有稳定的多孔结构,表面含有丰富的羧基、羟基和酚醛等含氧官能团,这些含氧官能团是重金属的结合位点[5]. 研究表明,生物炭对重金属的吸附机制通常涉及静电引力、离子交换、物理吸附、表面络合或沉淀等多种作用的综合影响,但不同重金属的

收稿日期: 2017-01-06; **修订日期**: 2017-04-07
基金项目: 青岛市政府采购项目(T-20150205-018)
作者简介: 陈友媛(1966 ~),女,博士,副教授,主要研究方向为水土污染控制与修复技术,E-mail:youyuan@ouc.edu.cn

具体吸附机制不尽相同[6].

原料和热解温度是影响生物炭理化性质的重要因素,这些性质决定其对重金属的吸附能力和吸附特点[7]. 生物炭通常由陆生木质纤维素原料制备,其具有较高的碳含量(通常超过70%),但直接应用价值较低[8]. Bird 等[9]研究指出,利用海藻制备的生物炭碳含量通常比木质纤维素生物炭的低,但比表面积较大,能够有效吸附重金属. 浒苔是青岛地区一种常见的海藻,大量暴发会破坏海洋生态系统,严重威胁沿海地区经济发展. 因此,如何高效、环保地利用浒苔是其资源化利用的关键. 本文以浒苔为原料制备生物炭,具有因地制宜、变废为宝的特点,并可达到以下目的:①了解热解温度对浒苔生物炭理化性质的影响;②确定浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附特点;③探究浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附机制.

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

实验所用浒苔粉购自中国海洋大学生物科技有限公司,清洗后于60℃烘箱中烘干备用.

生物炭的制备采用慢速热解法[10]. 称取适量浒苔粉于瓷坩埚中,加盖后置于马弗炉内,逐渐升温至所需温度(300、400、500、600和700℃),持续热解2 h,自然冷却至室温后取出. 将所得生物炭研磨过0.125 mm筛,用蒸馏水清洗后于60℃下烘干,装袋密封后保存于干燥器中备用. 不同温度制备的生物炭标记为BC300、BC400、BC500、BC600和BC700. BC表示生物炭,数字表示相应的热解温度.

1.2 生物炭的表征

生物炭中C、H、O和N元素含量采用元素分析仪(Vario ELIII, Elementar, Germany)测定;BET比表面积采用全自动比表面积仪(Autosorb-iQ3)测定;生物炭颗粒微结构利用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)测定;生物炭表面官能团采用傅里叶红外光谱仪(BRUKER TENSOR 27)测定;Zeta电位利用微电泳仪(DT-310)进行测定;pH值测定参考木质活性炭pH值的测定方法[11].

1.3 吸附实验

所有吸附实验均称取0.12 g生物炭于50 mL锥形瓶中,加入30 mL浓度为50 mg·L^{-1} Cr(Ⅵ)溶液,用0.1 mol·L^{-1} HCl或NaOH溶液调节溶液pH,锥形瓶封口后置于25℃恒温振荡器中,以140 r·min^{-1}振荡120 h,吸附达到平衡后取少量悬浊液以3 000 r·min^{-1}离心10 min,上清液过0.45 μm微孔滤膜,测定滤液中Cr(Ⅵ)浓度.

吸附动力学实验中将Cr(Ⅵ)溶液pH调至2.0±0.01,分别于1、2、4、6、8、10、12、24、36、48、72、96和120 h取样,离心、过滤后测定滤液中Cr(Ⅵ)浓度,计算不同时间生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量.

等温吸附实验中设置不同Cr(Ⅵ)初始浓度(10~100 mg·L^{-1}),溶液pH调至2.0±0.01,吸附平衡时取样,离心、过滤后测定滤液中Cr(Ⅵ)浓度. 计算相应初始浓度下生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量.

用HCl或NaOH溶液将Cr(Ⅵ)溶液pH分别调至1~13,研究pH对Cr(Ⅵ)吸附的影响.

生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量按式(1)计算.

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中,Q_e为生物炭对Cr(Ⅵ)的平衡吸附量(mg·g^{-1}),ρ_0和ρ_e分别为初始和吸附平衡时Cr(Ⅵ)的浓度(mg·L^{-1}),V为溶液体积(L),m为生物炭质量(g).

1.4 分析方法

Cr(Ⅵ)浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法[12]测定. 生物炭产率、灰分和元素组成等数据使用SPSS 19进行方差分析,Turkey检验. 批吸附实验数据采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型和准一级动力学、准二级动力学及颗粒内扩散模型进行拟合. 实验数据使用Origin 8.0进行绘图.

2 结果与讨论

2.1 生物炭的理化性质

2.1.1 浒苔的热解行为

在氩气气氛中以10℃·min^{-1}的升温速率对浒苔进行热重分析,结果如图1所示. 从中可知,浒苔

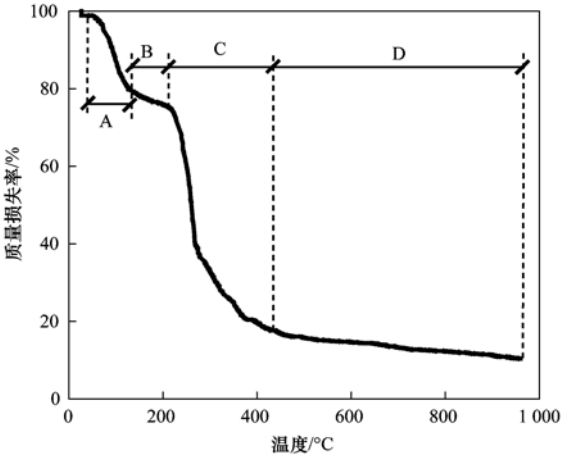

图1 浒苔粉末TG曲线

Fig. 1 TG curves of *Enteromorpha prolifera* powder

热解过程可分为失水阶段(A)、过渡阶段(B)、快速热解阶段(C)和炭化阶段(D)[13]. 失水阶段发生在50～130℃,此阶段浒苔失去约20%水分; 过渡阶段温度范围为130～210℃,此阶段浒苔发生微小失重; 210～430℃属于快速热解阶段,浒苔在此阶段失重较多,约为58%; 在430～1 000℃的炭化阶段中浒苔虽仍有失重,但变化微小. 由此可知,浒苔在400℃时热解已经达到较高程度.

2.1.2 生物炭产率

生物炭产率与热解温度呈明显负相关性($P < 0.01$),如表1所示. 当温度从300℃升高至400℃时,生物炭产率迅速降低(由56.06%降低至48.30%),这是由于浒苔生物质中纤维素和半纤维素在此温度范围内发生热分解[14]. 而当温度由500℃升高至700℃时,生物炭产率变化并不明显(由45.21%降低至40.79%),这表明大多数挥发性物质在低温时已经损失.

表1　浒苔生物炭的基本性质

Table 1　Physicochemical properties of *Enteromorpha prolifera* biochars

生物炭	产率/%	pH值	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	灰分/%	元素组成/%				原子比		
					C	H	O	N	O/C	(O+N)/C	H/C
BC300	56.06	7.87	44.54	39.28	47.71	4.60	45.36	2.33	0.95	1.00	0.01
BC400	48.30	8.97	152.57	46.70	55.73	3.07	39.09	2.11	0.70	0.74	0.06
BC500	45.21	9.27	161.59	52.14	57.09	2.73	38.09	2.09	0.67	0.70	0.05
BC600	42.64	10.59	265.90	56.70	58.20	2.05	37.90	1.86	0.65	0.68	0.04
BC700	40.79	11.34	317.82	61.44	59.11	1.79	37.54	1.56	0.64	0.66	0.03

2.1.3 生物炭灰分

浒苔生物炭的灰分含量随热解温度的升高而逐渐增加,如表1所示,这表明浒苔中的大部分无机组分在热解过程中浓缩并保留在生物炭中[15],其中BC700的灰分含量高达61.44%,是BC300的1.56倍. 当热解温度由300℃升至400℃时,生物炭灰分量增加了18.89%,随后灰分含量分别增加了11.65%、8.75%和8.36%,可见浒苔中无机组分在较低热解温度时浓缩程度已较高,升高温度并没有显著增加其灰分含量. 本研究中浒苔生物炭的灰分含量显著高于其他研究中的秸秆生物炭灰分含量(5.7%～19.3%)[16].

2.1.4 生物炭pH值

浒苔生物炭的pH值为7.87～11.34,呈碱性,其中BC600和BC700的pH值高达10.59和11.34,表现了极强的碱性. 这与互花米草及水葫芦等水生植物热解生物炭均呈碱性的结果一致[17]. 目前认为生物炭的碱性主要来自碳酸盐等无机组分[18],刘国成[19]发现生物炭的pH值与其灰分含量之间有着良好的线性相关性,认为生物炭中灰分可能是引起生物炭呈碱性的关键原因. 也有研究认为生物炭的高度芳香性也是生物炭呈碱性的主要原因[20].

2.1.5 生物炭元素组成

浒苔生物炭中C含量随温度升高而增加,H、O和N含量随温度升高而降低,如表1所示. 当热解温度由300℃升高到700℃时,生物炭样品中C元素含量由47.71%增加到59.11%. 相反,H、O和N含量明显下降. H和O元素含量降低主要是因为热解固体结构中弱含氧键的断裂[21]. 但是,400℃或更高温度下并没有显著降低这些元素的含量,这表明大部分挥发性有机组分在上述温度下已经损失. 因此,在400℃或更高温度下,升高热解温度并不会显著降低生物炭产率.

原子比H/C表示生物炭芳香性大小,比值越小芳香性越高[22]. 由表1可知,浒苔生物炭的H/C比随热解温度的升高而降低,表明其芳香性随热解温度的升高而增加. O/C比表示生物炭极性大小,比值越大极性越强. 由表1也可知,O/C比随温度升高而显著降低,表明生物炭极性随温度升高而降低,这主要是热解过程中含氧化合物损失造成的[23].

2.1.6 生物炭比表面积

浒苔生物炭的比表面积随热解温度的升高而增大,如表1所示. 表明随热解温度的升高,原料的裂解程度加剧,孔隙结构逐渐增加,有利于微孔结构的形成[24]. 分析结果表明,热解温度由300℃升高到400℃时,浒苔生物炭比表面积增加了242.55%; 而温度继续由400℃升高至700℃时,比表面积仅增加了108.31%. 这是由于400℃左右时浒苔已达到较高程度裂解,继续升温其裂解程度较小,与浒苔的热重分析结果一致. 本研究中浒苔生物炭的比表面积显著高于小麦秸秆生物炭[25](4.8～40.4 $m^2 \cdot g^{-1}$).

2.1.7 生物炭微观结构

扫描电镜(SEM)可以表征生物炭的微观结构,

浒苔生物炭的 SEM 图像如图 2 所示. 从中可知生物炭表面呈海绵和蜂窝状多孔结构. 图 2 显示 400℃时生物炭的孔隙密集,排列规则. 300℃时生物炭的孔隙不发达,可能是由于热解温度过低,生物炭的孔隙还未发育完全[26]. 当温度高于 400℃时,热解温度过高致使生物炭微孔之间的薄壁塌陷,甚至出现堵塞现象,如图 2 中 BC500、BC600 和 BC700 表面及孔隙内壁附着的塌陷物.

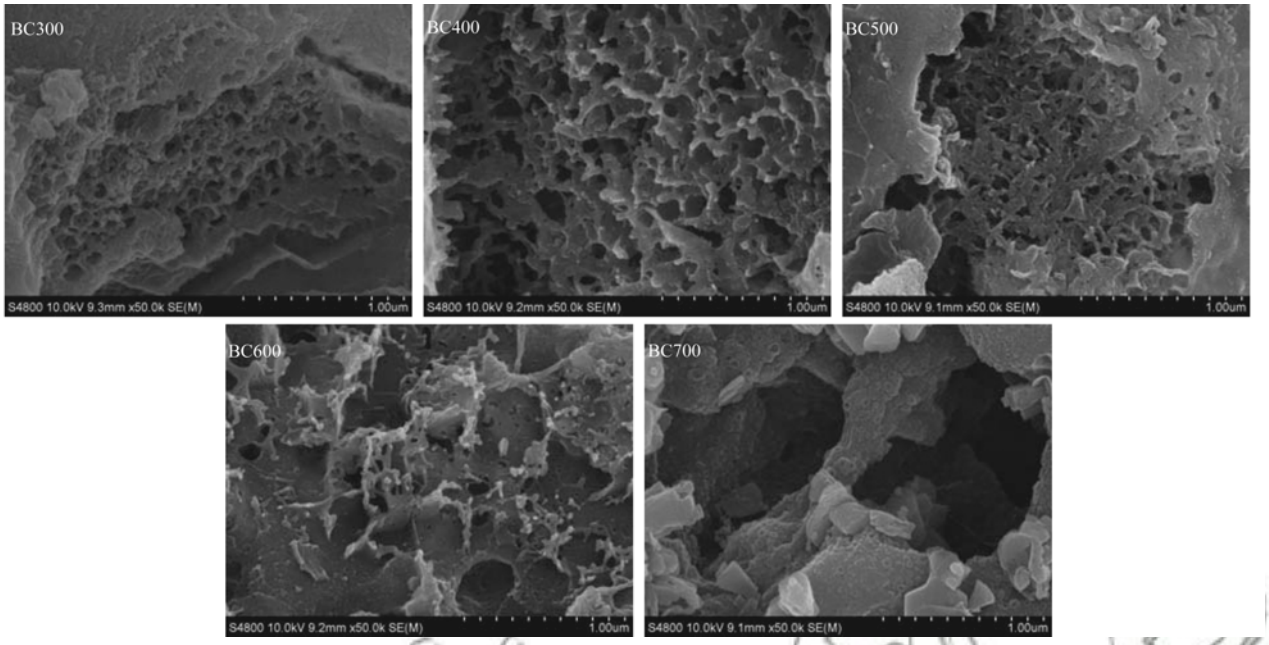

图 2 浒苔生物炭 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of *Enteromorpha prolifera* biochars

2.2 生物炭与Cr(Ⅵ)反应前后官能团变化特征

FTIR 是定性分析生物炭等固体吸附剂表面官能团的有效方法[27]. 吸附前后生物炭样品的红外谱图如图 3 所示. 由图 3(a)可知,随热解温度升高,3 388 cm^{-1}处的羟基(—OH)伸缩振动峰逐渐减弱,表明—OH 基团随碳化温度的升高而减少. 300℃时,2 923 cm^{-1}及2 860 cm^{-1}处 CH_2 烷烃伸缩振动峰较为明显,但当温度升高时此峰逐渐消失;而温度大于 400℃时, 670 ~ 860 cm^{-1}出现苯环上═CH 面外弯曲,说明随热解温度的升高,生物炭中非极性脂肪族官能团的减少,芳香化程度增强[28],与 H/C 比减小的结果相吻合. 由于芳香化合物具有环状结构,且方向主体是平面的,π 电子形成环状共轭体系,体系能量较低,使结构在反应中不易破坏,从而增强了生物炭的稳定性[29].

吸附Cr(Ⅵ)后生物炭表面官能团变化如图 3(b)所示. 3 388 cm^{-1}处—OH伸缩振动峰减弱,且向左偏移至3 406 cm^{-1}处;1 149 cm^{-1}处酚类—OH 伸缩消失,说明—OH 可能参与反应;1 602 cm^{-1}处羧酸根C═O强度减弱,并向右偏移至1 593 cm^{-1}处,

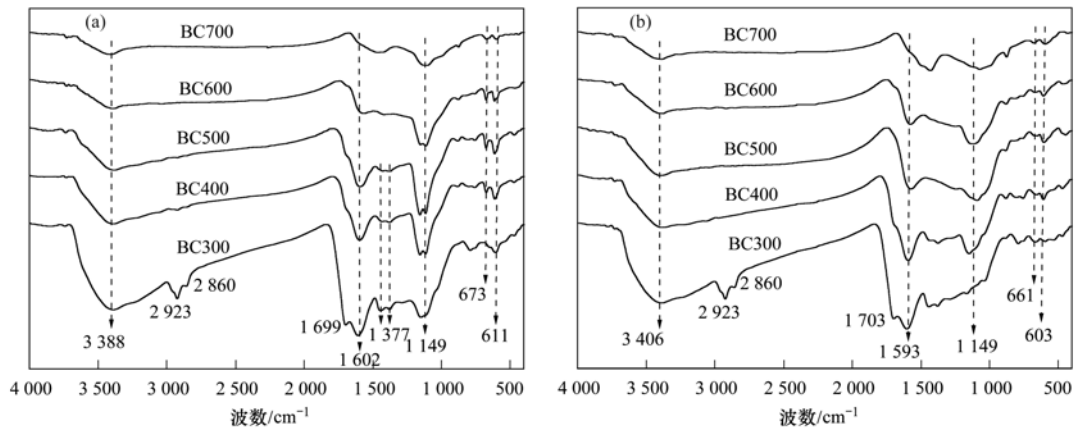

图 3 吸附Cr(Ⅵ)前浒苔生物炭红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of *Enteromorpha prolifera* biochars before and after adsorption of Cr(Ⅵ)

说明羧基可能参与了反应. 这表明浒苔生物炭吸附Cr(Ⅵ)的主要机制可能依赖于生物炭表面—OH和—COOH等含氧官能团.

2.3　生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附特征

2.3.1　浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附动力学

吸附动力学主要用于描述生物炭对Cr(Ⅵ)吸附速率的快慢程度. 本实验利用以下3种动力学方程[30]对生物炭吸附Cr(Ⅵ)的吸附动力学数据进行拟合.

准一级动力学方程(PF-order):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{k_1 t}) \quad (2)$$

准二级动力学方程(PS-order):

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3)$$

颗粒内扩散模型(IPD):

$$Q_t = k_3 t^{0.5} + b \quad (4)$$

式中,Q_e和Q_t代表吸附平衡时Cr(Ⅵ)的吸附量和t时刻Cr(Ⅵ)的吸附量(mg·g^{-1}),k_1(h^{-1})、k_2[g·(mg·h)$^{-1}$]和k_3[mg·(g·min$^{-0.5}$)$^{-1}$]分别为PF-order、PS-order和IPD的速率常数.

吸附动力学拟合曲线见图4,相应拟合参数见表2. 结果显示,在120 h时,溶液中Cr(Ⅵ)的浓度与72 h无显著差异(P=0.01),表明吸附在72 h时已经达到平衡. 所有生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量在24 h时达到72 h的95%以上. 因此,本研究确定浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附平衡时间为24 h.

准二级动力学方程拟合所得相关系数接近1(R^2为0.997 5~0.999 5),能更好地描述生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附过程. 这表明浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附更接近于化学吸附,即在吸附剂表面形成了一种新的化学物质[31]. 另外,准二级吸附方程拟合所得平衡吸附容量与实验值(BC300~BC700分别为3.32、4.64、3.63、3.86和4.33 mg·g^{-1})相一致. 实验数据显示,初始12 h内75%以上的Cr(Ⅵ)已被生物炭吸附,表明生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附可分为初始的快速反应阶段和随后吸附速率减慢的慢速反应阶段,浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附主要受快速反应阶段的控制.

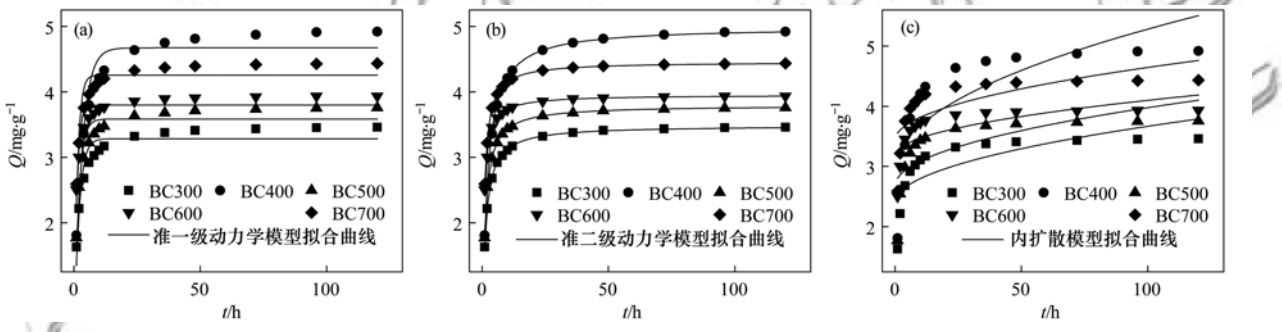

图4　浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附动力学曲线

Fig. 4　Cr(Ⅵ) adsorption kinetics data onto *Enteromorpha prolifera* biochars

表2　浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附动力学拟合数据

Table 2　Kinetic parameters of Cr(Ⅵ) adsorption by *Enteromorpha prolifera* biochars

生物炭	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散		
	Q_e/mg·g^{-1}	k_1/h^{-1}	R^2	Q_e/mg·g^{-1}	k_2/g·(mg·h)$^{-1}$	R^2	b/mg·g^{-1}	k_3/mg·(g·min$^{-0.5}$)$^{-1}$	R^2
BC300	3.28±0.06	0.54±0.06	0.890 2	3.48±0.01	0.25±0.00	0.999 5	2.40±0.19	0.13±0.03	0.535 4
BC400	4.67±0.10	0.34±0.04	0.919 1	4.99±0.01	0.11±0.00	0.999 3	2.94±0.31	0.23±0.05	0.596 9
BC500	3.58±0.06	0.58±0.06	0.908 6	3.79±0.01	0.25±0.00	0.997 5	2.68±0.21	0.13±0.04	0.494 3
BC600	3.80±0.05	0.92±0.09	0.861 7	3.95±0.01	0.42±0.00	0.998 6	3.18±0.16	0.09±0.03	0.455 1
BC700	4.26±0.06	0.78±0.08	0.871 5	4.46±0.01	0.30±0.00	0.999 3	3.43±0.20	0.12±0.04	0.476 9

2.3.2　浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附等温线

吸附等温线表示吸附平衡时生物炭吸附的Cr(Ⅵ)浓度与溶液中Cr(Ⅵ)浓度之间的关系. 批吸附实验中最常用Langmuir和Freundlich两种等温吸附模型,如公式(5)、(6)所示[32]. Langmuir模型基本假设为:金属离子的吸收是发生在均质表面的单层吸附,吸附质与吸附质之间没有相互作用. 该模型假定表面吸附能是均匀的. Freundlich等温模型认为吸附是发生在异质性表面的多层吸附,吸附量随浓度的增加无限增加.

Langmuir 模型：

$$Q_e = \frac{Q_m \rho_e}{K_L + \rho_e} \quad (5)$$

Freundlich 模型：

$$Q_e = K_F \rho_e^n \quad (6)$$

式中，ρ_e 为平衡浓度（$mg \cdot L^{-1}$），Q_e 和 Q_m 分别为平衡时Cr(Ⅵ)的吸附量和最大吸附量（$mg \cdot g^{-1}$），K_L（$mg \cdot L^{-1}$）和 K_F［$(mg \cdot g^{-1}) \cdot (mg \cdot L^{-1})^{-n}$］分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型参数.

Cr(Ⅵ)初始浓度为 10 ~ 100 $mg \cdot L^{-1}$ 时，利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对Cr(Ⅵ)的实验数据拟合曲线及参数如图 5 及表 3 所示. 由表 3 可知，Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对实验数据拟合的相关系数分别为0.997 9 ~ 0.999 9 和 0.730 ~ 0.821 5，因此 Langmuir 吸附等温方程能够更好地描述生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附等温过程（$R^2 > 0.999\ 9$，$P < 0.01$），表明浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附近似单分子层吸附[33].

生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量随其初始浓度的增加而增大，如图 5 所示. 这表明浓度梯度是吸附发生的推动力，浓度越大越有利于吸附. 由图 5 还可看出，随初始浓度的增大，生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量逐渐增大，最终趋于饱和. 这是因为一定量的吸附剂提供的接触面积和活性位点是定量的，在初始条件下，较多吸附位点处于空置状态，Cr(Ⅵ)与其接触时便能吸附. 随着浓度的增加，空余的吸附位点已经被充分利用，吸附逐渐达到饱和[34].

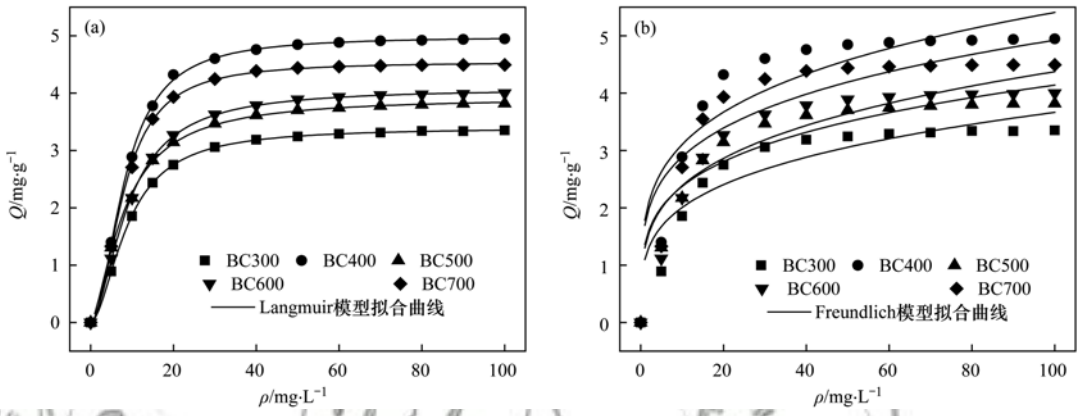

图 5 浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附等温线

Fig. 5 Cr(Ⅵ) adsorption isotherms onto *Enteromorpha prolifera* biochars

表 3 浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附等温线拟合数据

Table 3 Isotherm equation parameters of Cr(Ⅵ) adsorption by *Enteromorpha prolifera* biochars

生物炭	Langmuir 模型				Freundlich 模型		
	Q_e /mg·g⁻¹	Q_m /mg·g⁻¹	K_L /L·mg⁻¹	R^2	K_F /(mg·g⁻¹)·(mg·L⁻¹)⁻ⁿ	n	R^2
BC300	3.32	3.40 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.999 9	1.10 ± 0.21	0.26 ± 0.05	0.788 2
BC400	4.64	5.00 ± 0.02	0.02 ± 0.00	0.998 7	1.78 ± 0.34	0.24 ± 0.05	0.745 8
BC500	3.63	3.93 ± 0.03	0.04 ± 0.00	0.997 9	1.36 ± 0.21	0.24 ± 0.04	0.821 5
BC600	3.86	4.08 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.999 4	1.30 ± 0.24	0.26 ± 0.05	0.801 0
BC700	4.33	4.55 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.999 1	1.69 ± 0.32	0.23 ± 0.05	0.730 3

2.3.3 溶液 pH 对Cr(Ⅵ) 吸附的影响

溶液 pH 是影响吸附过程的主要因素，其通过影响生物炭表面电荷来影响生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附[35]. 5 种生物炭在不同 pH 下对Cr(Ⅵ)的吸附结果如图 6 所示. 结果表明，随溶液 pH 的升高，生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附量先升高后逐渐降低，最后基本保持不变. 当 pH = 2 时，生物炭的吸附量达到最大. Cr(Ⅵ)对 pH 的依赖很大程度上取决于溶液中Cr(Ⅵ)的形态和生物炭表面电荷. 不同 pH 下Cr(Ⅵ)的存在形态不同，当 pH < 6 时，溶液中Cr(Ⅵ)主要以 $Cr_2O_7^{2-}$、$HCrO_4^-$ 存在；而当 pH > 6 时主要以 CrO_4^{2-} 存在. 不同 pH 下浒苔生物炭的 Zeta 电位如图 7 所示，从中可知，浒苔生物炭的 pH_{pzc} 为 2.8 ~ 3.4. 当 pH < pH_{pzc} 时，生物炭表面发生质子化而带正电，在静电引力作用下含 Cr 阴离子向带正电的生物炭表面迁移，从而增加了生物炭对

Cr(Ⅵ)的吸附. 当 pH > pH_{pzc}时,生物炭表面发生去质子化而带负电,与含 Cr 阴离子发生静电斥力,从而降低生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附[36]. 此外,当 pH > pH_{pzc}时,溶液中含有的大量 OH^- 会与Cr(Ⅵ)阴离子竞争生物炭表面的吸附位点,从而进一步降低生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附[37].

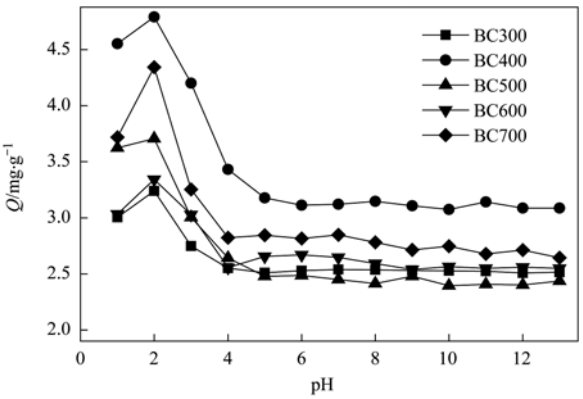

图 6　pH 对生物炭吸附Cr(Ⅵ)的影响

Fig. 6　Effect of pH on Cr(Ⅵ) adsorption by *Enteromorpha prolifera* biochars

2.4　生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附机制

溶液中Cr(Ⅵ)主要以 H_2CrO_4、$Cr_2O_7^{2-}$、$HCrO_4^-$ 和 CrO_4^{2-} 等形态存在[38]. 当溶液 pH 较低时,Cr(Ⅵ)主要以 $HCrO_4^-$ 存在,同时含有少量 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 H_2CrO_4[39],此时溶液中存在大量 H^+,致使生物炭表面—OH 和—COOH 等官能团发生质子化,形成带正电的—OH_2^+ 和—$COOH_2^+$ 官能团,这些官能团与 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 通过静电引力作用结合. 通过静电作用迁移到生物炭表面的 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 等阴离子与生物炭表面—OH 和—COOH 等含氧官能团进一步发生表面络合反应,形成稳定的化合物[40]. 这与动力学研究结果中形成新的化学物质相印证. 由此可见,生物炭对重金属 Cr 的吸附机制包含静电引力及表面含氧官能团的络合作用. 这 5 种生物炭中 BC400 的吸附量最高,主要是因为 BC400 比表面积较 BC300 高,且其表面含氧官能团含量较 BC500、BC600 和 BC700 的多,因此对Cr(Ⅵ)的静电引力和络合能力都较强. 所以,在多种因素的综合作用下 BC400 的吸附量较其他生物炭稍高. 而对于其他 4 种生物炭而言,BC500、BC600 和 BC700 含氧官能团含量较低,但其比表面积相对较大,因此以物理吸附占主导地位,吸附量呈现为 BC700 > BC600 > BC500,与比表面积大小呈正相关; 对于 BC300,虽然其表面含氧官能团含量较多,但因其比表面积较低,导致其吸附能力的降低.

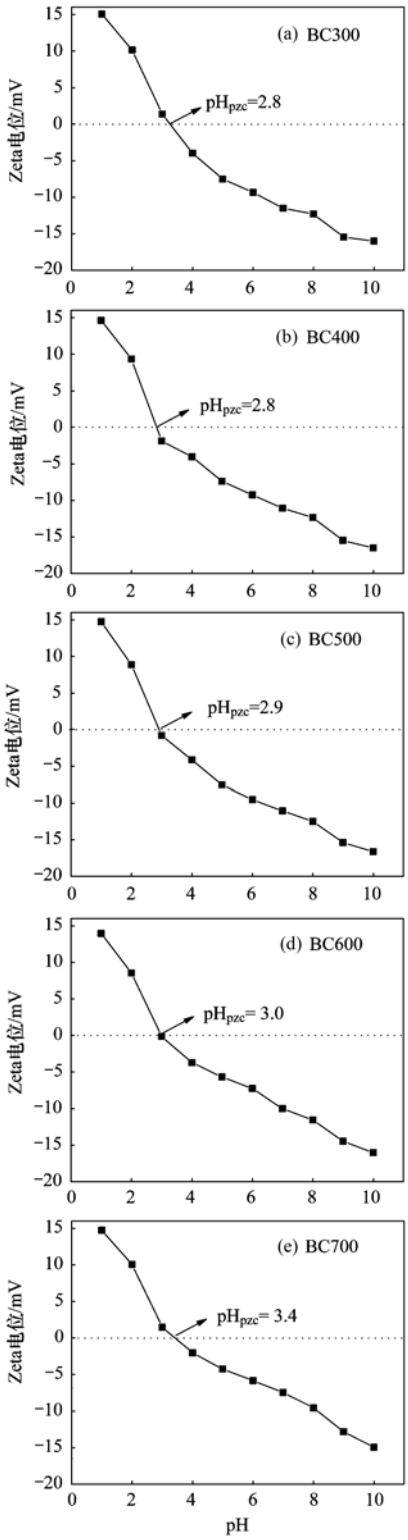

图 7　不同 pH 下浒苔生物炭的 Zeta 电位

Fig. 7　Zeta potential of *Enteromorpha prolifera* biochars at different solution pH values

3　结论

(1)浒苔可以有效转化为生物炭,从而达到废弃生物质资源化利用的目的,其最适热解温度为

400℃. 浒苔生物炭呈碱性,芳香化程度较高,表面呈海绵和蜂窝状多孔结构,比表面积较大,表面具有丰富的含氧官能团,可用作重金属污染物的吸附材料.

(2)浒苔生物炭能够去除水体中的Cr(Ⅵ). 其对Cr(Ⅵ)的吸附平衡时间为 24 h,吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温模型,即该吸附过程是受快速反应控制的单分子层化学吸附. 浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附过程依赖于溶液 pH,酸性条件更有利于Cr(Ⅵ)的吸附.

(3)浒苔生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附主要受生物炭与 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 等含 Cr 阴离子之间静电作用,以及生物炭表面—OH 和—COOH 等含氧官能团络合作用的共同主导.

致谢:感谢中国海洋大学环境科学与工程学院水土污染分析实验室成员对采样及实验过程提供的帮助!

参考文献:

[1] Zhang M T, Yang C H, Zhao M, *et al*. Immobilization potential of Cr(Ⅵ) in sodium hydroxide activated slag pastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **321**: 281-289.

[2] Lo S F, Wang S Y, Tsai M J, *et al*. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, **90**(9): 1397-1406.

[3] Owlad M, Aroua M K, Daud W A W, *et al*. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, **200**(1-4): 59-77.

[4] Tripathi M, Sahu J N, Ganesan P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, **55**: 467-481.

[5] Choppala G, Bolan N, Kunhikrishnan A, *et al*. Differential effect of biochar upon reduction-induced mobility and bioavailability of arsenate and chromate [J]. Chemosphere, 2016, **144**: 374-381.

[6] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al*. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2015, **125**: 70-85.

[7] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, *et al*. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(1): 309-317.

[8] Roberts D A, Paul N A, Dworjanyn S A, *et al*. Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration [J]. Scientific Reports, 2015, **5**: 9665.

[9] Bird M I, Wurster C M, De Paula Silva P H, *et al*. Algal biochar: effects and applications[J]. Global Change Biology Bioenergy, 2012, **4**(1): 61-69.

[10] Chen T, Zhou Z Y, Xu S, *et al*. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge[J]. Bioresource Technology, 2015, **190**: 388-394.

[11] GB/T 12496.7-1999 木质活性炭试验方法 pH 值的测定[S].

[12] Ma Y, Liu W J, Zhang N, *et al*. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2014, **169**: 403-408.

[13] 杨东, 陈清文. 北方地区典型生物质的热重分析及动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2014, **20**(4): 319-322.
Yang D, Chen Q W. TG-DTG analysis and kinetics of typical biomass in northern China[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2014, **20**(4): 319-322.

[14] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al*. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(4): 1247-1253.

[15] Zhang W H, Mao S Y, Chen H, *et al*. Pb(Ⅱ) and Cr(Ⅵ) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions [J]. Bioresource Technology, 2013, **147**: 545-552.

[16] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al*. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. Chemosphere, 2014, **99**: 19-33.

[17] 杨敏. 水稻秸秆生物质炭在稻田土壤中的稳定性及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Yang M. Stability of rice straw-derived biochar and its mechanism in paddy soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

[18] 李蜜. 水生植物基生物炭的酸碱性、碱(土)金属浸出性及对Cu(Ⅱ)的吸附效应[D]. 上海: 上海大学, 2014.
Li M. Acid-base property, alkali and alkaline earth metallic species leaching and Cu(Ⅱ) sorption by aquatic plant-derived biochar[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014.

[19] 刘国成. 生物炭对水体和土壤环境中重金属铅的固持[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Liu G C. Immobilization of Pb^{2+} in contaminated waters and soils by biohcars[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.

[20] Suliman W, Harsh J B, Abu-Lail N I, *et al*. The role of biochar porosity and surface functionality in augmenting hydrologic properties of a sandy soil[J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 139-147.

[21] Qian L B, Chen M F, Chen B L. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, **15**(5): 1130-1138.

[22] Qian L B, Zhang W Y, Yan J C, *et al*. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures[J]. Bioresource Technology, 2016, **206**: 217-224.

[23] Wang Z Y, Cao J Q, Wang J. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, **84**(2): 179-184.

[24] Wang C H, Gu L F, Liu X Y, *et al*. Sorption behavior of Cr(Ⅵ) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, **111**: 78-84.

[25] Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, *et al*. Characterization of

slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties[J]. Journal of Environmental Quality, 2012, **41**(4): 990-1000.

[26] Ma C A, Xu C B, Shi M Q, *et al*. The high performance of tungsten carbides/porous bamboo charcoals supported Pt catalysts for methanol electrooxidation[J]. Journal of Power Sources, 2013, **242**: 273-279.

[27] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. (第三版). 北京: 化学工业出版社, 2016.

[28] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al*. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater[J]. Bioresource Technology, 2016, **214**: 836-851.

[29] Lin S H, Hsu L Y, Chou C S, *et al*. Carbonization process of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) charcoal and its governing thermodynamics[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, **107**: 9-16.

[30] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对Cd(Ⅱ)的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4735-4744.
Wang Z Y, Liu G C, Xing M, *et al*. Adsorption of Cd(Ⅱ) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4735-4744.

[31] Dong X L, Ma L Q, Li Y C. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 909-915.

[32] Lyu H, Gong Y Y, Tang J, *et al*. Immobilization of heavy metals in electroplating sludge by biochar and iron sulfide[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(14): 14472-14488.

[33] Han Y T, Cao X, Ouyang X. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size[J]. Chemosphere, 2016, **145**: 336-341.

[34] Chen T, Zhang Y X, Wang H T, *et al*. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2014, **164**: 47-54.

[35] Ahmadi M, Kouhgardi E, Ramavandi B. Physico-chemical study of dew melon peel biochar for chromium attenuation from simulated and actual wastewaters[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, **33**(9): 2589-2601.

[36] Zhang J S, Zheng P W. A preliminary investigation of the mechanism of hexavalent chromium removal by corn-bran residue and derived chars[J]. RSC Advances, 2015, **5**(23): 17768-17774.

[37] Zhang M M, Liu Y G, Li T T, *et al*. Chitosan modification of magnetic biochar produced from *Eichhornia crassipes* for enhanced sorption of Cr(Ⅵ) from aqueous solution[J]. RSC Advances, 2015, **5**(58): 46955-46964.

[38] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92**(3): 407-418.

[39] Zhou L, Liu Y G, Liu S B, *et al*. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures[J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 351-359.

[40] Kołodyńska D, Krukowska J, Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **307**: 353-363.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 9

Sep. 15, 2017

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China ····· WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, *et al.* (3553)

Impact of Gusty Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing ····· YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, *et al.* (3561)

Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels ····· FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, *et al.* (3569)

Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust ····· WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, *et al.* (3575)

Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014 ····· HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, *et al.* (3585)

Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing ····· WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, *et al.* (3594)

Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Denuder-based System ····· TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, *et al.* (3605)

Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province ····· ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, *et al.* (3610)

Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta ····· CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, *et al.* (3620)

Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus ····· TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, *et al.* (3628)

Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City ····· LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, *et al.* (3635)

Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations ····· LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, *et al.* (3645)

Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin ····· LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, *et al.* (3657)

Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River ····· ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, *et al.* (3666)

Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir ····· HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, *et al.* (3673)

Distribution of *n*-alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes ····· SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, *et al.* (3682)

Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas ····· JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, *et al.* (3689)

Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China ····· YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, *et al.* (3696)

Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills ····· XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, *et al.* (3705)

Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands ····· LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, *et al.* (3713)

Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment ····· ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, *et al.* (3721)

Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of *Myriophyllum aquaticum* Under High Ammonium Conditions ····· LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, *et al.* (3731)

Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon ····· MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, *et al.* (3738)

Preparation and Pb^{2+} Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode ····· WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, *et al.* (3747)

Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode ····· ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, *et al.* (3755)

Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite ····· ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, *et al.* (3762)

Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H_2O_2-Biochemical Method ····· YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, *et al.* (3769)

Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process ····· WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, *et al.* (3781)

Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge ····· GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, *et al.* (3787)

Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification ····· ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, *et al.* (3793)

Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen ····· MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, *et al.* (3801)

Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge ····· LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, *et al.* (3807)

Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria ····· MENG Ting, YANG Hong (3816)

Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems ····· ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, *et al.* (3823)

Effect of Biochar on CH_4 and N_2O Emissions from Lou Soil ····· ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, *et al.* (3831)

Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province ····· JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, *et al.* (3840)

Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil ····· YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, *et al.* (3451)

Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region ····· FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, *et al.* (3860)

Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles ····· FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, *et al.* (3871)

Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region ····· LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, *et al.* (3882)

Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi ····· WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, *et al.* (3888)

Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China ····· LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, *et al.* (3897)

Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation ····· JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, *et al.* (3907)

Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil ····· CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, *et al.* (3915)

Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice ····· DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, *et al.* (3927)

Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by *Pantoea* sp. IMH ····· ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)

Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil ····· WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, *et al.* (3944)

Characteristics of *Enteromorpha prolifera* Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(Ⅵ) ····· CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, *et al.* (3953)

External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge ····· YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, *et al.* (3962)

Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar ····· LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, *et al.* (3970)

Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance ····· HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, *et al.* (3979)